

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS MAGNÉSICOS EN LA CAPTURA DE CO₂ Y SO₂ EN SECO A BAJA TEMPERATURA

Fernández-Ferreras, Josefa; Martínez Obama, Ricardo

Grupo CADEF, Dpto. de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos, ETSIIyT, Universidad de Cantabria, Avda. de los Castros s/n, 39005-Santander, España. josefa.fernandez@unican.es

Resumen

Las empresas de producción de óxidos de magnesio al igual que las de óxido de calcio y cementeras, están afectadas por la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75 / UE, que establece unos límites de emisión y promueve la reutilización de los propios residuos derivados del proceso de producción de emisiones. MAGNESITAS NAVARRAS S.A. es una empresa dedicada a la producción de diferentes calcinados de MgO a partir de magnesita natural. En su proceso se obtienen tres diferentes residuos, que se considera que pueden tener una reutilización aprovechable. El objetivo de este trabajo es contribuir a la valorización de los mismos al final de su ciclo de vida, en la captura de gases como el SO₂ y el CO₂ emitidos en el propio proceso. Para ello se determinará el potencial de captura de estos gases en seco a baja temperatura. Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 55°C, empleando una corriente de gases que simula la composición de salida de los hornos de calcinación, con un analizador en continuo de SO₂ y CO₂. A partir de las curvas de ruptura de los gases se ha determinado la evolución en la captación de los mismos con el tiempo de experimentación, y se han obtenido valores de capturas de 9,8 a 15,8 L de CO₂/Kg de residuo, y valores entre 16,2 y 30 L SO₂/Kg, con distinta secuencia de reactividad de los residuos en función del gas captado.

Palabras clave: *magnesita, magnesita, desulfuración en seco, captura de CO₂, valorización.*

1. Introducción

El consumo de carbón o el petrocoque para el calentamiento de los hornos suele ser la opción preferida por su alta densidad energética a precios moderados. Pero las cantidades significativas de azufre que presentan implica emisiones de CO₂ y SO₂ por los procesos de combustión y CO₂ de la calcinación.

El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero causante del calentamiento global, con un tercio de sus emisiones procedentes de la combustión de combustibles fósiles en plantas de generación de energía (Rojey & Torp, 2005). Se han propuesto muchas medidas para reducir su concentración, pero las asociadas a la captura, almacenamiento y absorción de CO₂ son las que contribuirán a medio plazo a reducir estas emisiones. Se clasifican en procesos post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión.

El SO₂ es el principal causante de la lluvia ácida. Las técnicas de reducción de SO₂ se pueden dividir (Lee & Huffman, 2007) de forma similar a las de reducción de CO₂ en tecnologías pre-combustión, gasificación o licuefacción del carbón (también antes de la combustión), tecnologías de combustión simultánea de mezclas de carbón y piedra caliza y métodos de post-combustión o de desulfuración de los gases de combustión (Flue Gas Desulfurization o FGD). Las principales tecnologías se basan en métodos FGD, clasificados como regenerables (sin residuos) o no-regenerables. Ambos tipos pueden ser a su vez húmedos o secos, dependiendo del contenido de humedad del material residual resultante. Los procesos húmedos

han prevalecido por ser estables y con alta eficiencia, requieren baja inversión y con gran disponibilidad de reactivos a bajo precio. La principal ventaja de los procesos secos o semi-secos radica en la baja utilización de agua, que facilita el tratamiento final de los residuos producidos, usándose mayoritariamente calcita como absorbente en ambos.

El documento de referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) de 2013 incluido en la Directiva 2010/75/UE para las tecnologías de desulfuración de gases, promueve la reutilización de los propios residuos derivados del proceso de producción de emisiones, y 100% de eficiencia en la eliminación de SO_2 , por lo que son necesarios esfuerzos para encontrar alternativas sostenibles y viables económicamente.

La empresa Magnesitas Navarras S.A. centra su actividad en la obtención de magnesita (MgO) a partir de la calcinación de menas ricas en magnesita (MgCO_3). La corriente de aire que circula en contracorriente con el mineral arrastra gran cantidad de polvo de atrición mecánica de las partículas, que se retiene en los filtros de mangas y ciclones. Se denomina polvo de ciclón (PC) y es un subproducto del proceso de calcinación. Dependiendo del horno de combustión y de las condiciones térmicas se pueden obtener dos tipos de MgO : la Magnesita Calcinada a Muerte o sínter de magnesita, tratada a temperaturas próximas a 1800°C , indispensable en la siderurgia como material refractario, y la Magnesita Calcinada Cáustica, tratada a unos 1.100°C , que produce un MgO más reactivo utilizado en agricultura, ganadería, medio ambiente etc. Los dos tipos de PC obtenidos en cada uno de los hornos se mezclan. Otro subproducto corresponde a la fracción más pequeña del producto calcinado.

A pesar de que la empresa ya comercializa parte de estos subproductos para distintas aplicaciones tecnológicas (Formosa et al., 2011; García et al., 2004), se llevaron a cabo estudios de desarrollo de procesos de desulfuración en húmedo (del Valle-Zermeño et al., 2015A) y se inició el estudio de procesos de desulfuración en seco a baja temperatura para estudiar su viabilidad. En un primer estudio se evaluó la capacidad de desulfuración de la corriente de gases en seco (y semiseco) a baja temperatura, comparando con su actuación en húmedo (del Valle-Zermeño et al., 2015B).

El presente trabajo tiene como objetivo, continuando con el propósito de valorizar estos subproductos magnésicos y sus formas hidratadas, determinar el potencial de captura de CO_2 de estos sólidos en seco a baja temperatura, así como determinar el potencial de captación de SO_2 sin la presencia de CO_2 con el fin en este caso de aumentar el conocimiento sobre las especies captadoras de SO_2 en los sólidos.

2. Materiales y metodología

2.1. Materiales

La empresa Magnesitas Navarra, S.A. suministró tres subproductos: LG- MgO (Low – grade magnesita) o magnesita de bajo grado, que es PC obtenido cuando el mineral de la cantera está enriquecido en magnesita, LG –D o Dolomía Polvo, que es PC recogido cuando el mineral está enriquecido en dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y LG-F, la fracción más pequeña de magnesita cáustica calcinada (Finos o Caustica P).

Se prepararon formas hidratadas de estos subproductos colocando 0,025 Kg en 0,1 L de agua bajo agitación a 700 rpm y temperatura ambiente durante 2 horas, y se secaron a 110°C durante 24 horas.

La Tabla 1 recoge la composición química de los subproductos utilizados en este trabajo, obtenida utilizando conjuntamente las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (TG) y descritas en un trabajo anterior (del Valle-Zermeño et al., 2015B).

El magnesio se encuentra principalmente en forma de periclase (MgO cristalino). También es significativa la presencia de dolomita sin calcinar en el LG-D y magnesita en el LG- MgO . El calcio se encuentra como dolomita, calcita, anhidrita y cal. Sin embargo, en el LG- MgO únicamente está en forma de carbonato (CaCO_3) mientras que en LG-D y LG-F está en forma de óxido de calcio (CaO).

Tabla 1. Caracterización química de los subproductos usando XRF, XRD Y TGA

	LG-MgO (%)	LG-D (%)	LG-F (%)
Mg(OH) ₂	4,2	3,9	3,4
MgCO ₃	17,2	11,1	-
CaMg(CO ₃) ₂	6,3	33,6	1,7
CaCO ₃	15,1	10,1	0,7
MgSO ₄	-	4,6	-
MgO	50,1	23,5	76,7
CaO	-	5,9	8,6
CaSO ₄	1,7	3,7	-
Rest	5,6	4,6	11,1

Los resultados de la caracterización física muestran una superficie BET de 6,6, 4,6 y 2,6 m²/g para LG-MgO, LG-D y LG-F respectivamente, siendo el diámetro de partícula (D₅₀ o mediana) de 23,1, 37,5 y 141,4 µm. Con el objetivo de utilizar fracciones de tamaño similar, el subproducto LG-F se tamizó y se trabajó con la fracción menor de 75 µm.

2.2. Experimentos de captación de CO₂ y SO₂

Se llevaron a cabo utilizando la planta experimental de laboratorio descrita en trabajos previos (Renedo y Fernández-Ferreras, 2016). Para la determinación de la capacidad de captura de CO₂ se mezcló un caudal de este gas de 120 ml/min, 95 ml/min de aire y 785 ml/min de N₂. Para evaluar la captura de SO₂ (sin la presencia de CO₂), se utilizaron los mismos caudales de aire y N₂, y aproximadamente 3 ml/min de SO₂. La corriente de gas se humidificó hasta conseguir una humedad relativa del 55% (antes de mezclarse con el SO₂) y se hizo pasar por un reactor de lecho fijo a 56°C que contenía el subproducto a ensayar disperso en un material inerte, 1g en 30 g de arena. El tiempo de reacción fue de 1 hora. El flujo de gas a la salida del reactor se llevó a un sistema de condensación de la humedad antes de analizarse en un analizador en continuo de SO₂ y CO₂ Emerson MLT-1 NGA 2000. Se utilizó el software NGA Win Control. A partir de las curvas de ruptura obtenidas con el analizador en continuo, evaluando el área sobre la curva, se calcularon los litros de SO₂ o CO₂ capturados por Kg de sólido. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado, y los resultados se presentan como promedio indicando la desviación estándar.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de las formas hidratadas

La Tabla 2 muestra los resultados de composición obtenidos por TG en las muestras hidratadas y sin hidratar. Las pequeñas variaciones respecto a los datos mostrados en la Tabla 1 se atribuyen al diferente grado de humedad de las muestras y a su variabilidad, en el caso del LG-F. Se observa que el LG-MgO es el que más aumenta su contenido en Mg(OH)₂, que pasa a ser de un 27,4%. En el LG-D la hidratación es menor, mientras que el LG-F, menos reactivo, apenas se hidrata.

Por tamizado se encontró que en todos los casos la fracción más abundante es la de diámetro medio de 0,2 µm, y que los productos hidratados presentan menor tamaño de partícula que los iniciales.

3.2. Potencial de captura de CO₂

Se han ensayado los tres residuos magnésicos una vez hidratados y dos de los residuos sin hidratar. Los valores de captación mostrados en la Tabla 3 oscilan entre 9,8 y 15,8 L de CO₂ por Kg de sólido, siendo el LG-F hidratado el que obtiene la mayor captura de este gas. Comparando los subproductos hidratados y sin hidratar, los resultados no señalan una tendencia clara ni grandes diferencias en las captaciones.

Tabla 2. Composición de los subproductos

	LG – MgO (%)		LG – D (%)		LG – F (%)	
	Inicial	Hidratado	Inicial	Hidratado	Inicial	Hidratado
Mg (OH) ₂	5,9	27,4	8,6	13	3,0	4,4
Ca (OH) ₂					4,6	1,6
MgCO ₃	18,9	19,8	10,8	11,2		
CaMg (CO ₃) ₂	8,4	9,3	36,1	37,7	2,1	5,8
CaCO ₃	17	15,7	12,8	15,3	1,3	0,7

Tabla 3. Potencial de captura de CO₂ de los subproductos

Subproducto	L CO ₂ captado / Kg subproducto
LG-MgO hidratado	11,4±0,5
LG-MgO	12,2 ±0,1
LG-D hidratado	9,8±0,6
LG-D	11,5±0,2
LG-F hidratado	15,8±0,8

La Figura 1, obtenida a partir de las curvas de ruptura, muestra la rápida captura de CO₂. A los 2 minutos se llega a los valores máximos de equilibrio mostrados en la Tabla 3. Todos los subproductos presentan igual pendiente en la captación, lo que indica que en la etapa inicial de control de la reacción química superficial, la composición, superficie específica y tamaño de partícula no tienen una influencia significativa, si bien las diferencias se encuentran al final de esta etapa y podrían estar relacionadas con la composición: el sólido LG-F (Tabla 1) presenta la mayor proporción de óxidos carbonatables (MgO y CaO), seguido del LG-MgO y el LG-D. La rápida formación de la capa de producto en todos ellos provocaría las bajas conversiones que se observan en todos los casos.

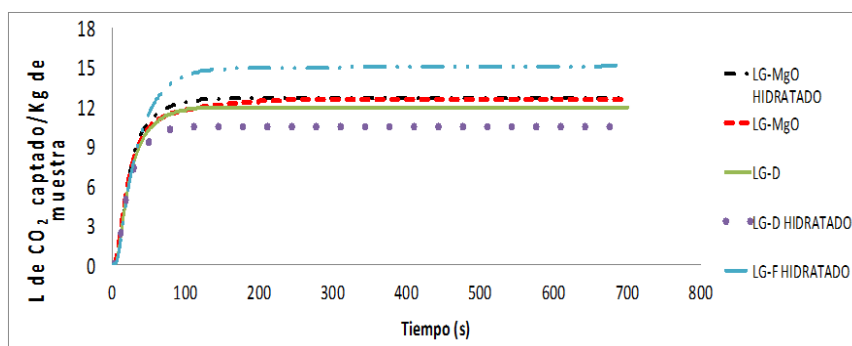


Figura 1. Evolución con el tiempo de la captura de CO₂

3.3. Potencial de captura de SO₂

Como en el caso anterior, a partir de las curvas de ruptura se obtuvieron los valores medios del potencial de captura de SO₂ (Tabla 4) y la evolución con el tiempo de esta captura (Figura 2) sin CO₂.

Tabla 4. Potencial de captura de SO₂ de los subproductos

Subproducto	L SO ₂ captado / Kg subproducto
LG-MgO hidratado	30±2
LG-MgO	20,0 ±0,1
LG-D hidratado	19,6±0,1
LG-D	16,2±0,6
LG-F hidratado	19±2

En la Tabla 4 se observa que los litros de SO₂ captados por Kg de subproducto oscilan entre 16,2 y 30, con un aumento de la captación en la forma hidratada respecto a la forma sin hidratar, en mayor medida en el LG-MgO, que contiene mayor porcentaje de hidróxido que los restantes subproductos hidratados (Tabla 2). El valor de captación del LG-F es algo superior al encontrado para el LG-F tras su reacción con mezcla de SO₂ y CO₂ en un trabajo anterior (15,9 L SO₂/Kg) (del Valle-Zermeño et al., 2015B).

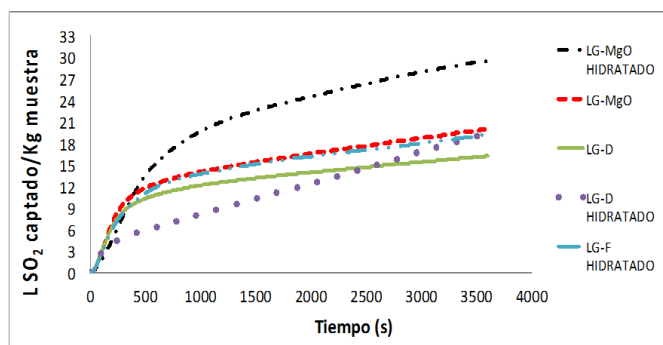


Figura 2. Evolución con el tiempo de la captura de SO₂

La Figura 2 muestra una cinética del proceso mucho más lenta que en el caso de la reacción con el CO₂, debido fundamentalmente a la diferencia de concentración entre ambos gases (3.500 ppm de SO₂ frente a un 12% aprox. de CO₂). La etapa de control difusional de este proceso debida a la formación del producto es mucho más importante que en el caso del CO₂, y durante el tiempo de reacción (1 hora) la concentración de SO₂ se mantiene más baja que la inicial, lo que indica que continúa la captación.

Se monitorizó de forma comparativa el CO₂ producido cuando la corriente con SO₂ reacciona con los carbonatos presentes en los subproductos según la ecuación 1, encontrándose que los sólidos sin hidratar (LG-MgO y LG-D) producían mayores cantidades de CO₂ que sus formas hidratadas: 1,9 y 1,2 L CO₂ / Kg de muestra frente a 0,8 L CO₂ / Kg para ambos subproductos hidratados. Estos resultados sugieren que cuando se forman hidróxidos, estos reaccionan preferentemente con el SO₂ en vez de los carbonatos.



La comparación de los datos de las tablas 3 y 4 muestran que las captación de CO₂ y SO₂ son del mismo orden de magnitud, si bien se obtienen valores más altos en el SO₂ a pesar de su concentración mucho menor, lo cual se atribuye a la mayor acidez de este gas. El LG-F hidratado presenta los valores más similares en ambas capturas. Los resultados en presencia de los dos gases en competencia (del Valle-Zermeño et al., 2015B) no difieren en gran medida de los obtenidos sólo con el SO₂, lo que indica que los carbonatos inicialmente formados reaccionan posteriormente con el SO₂, no interfiriendo en la captura de este gas.

4. Conclusiones

Se ha cuantificado la capacidad de captación de gases ácidos (CO_2 y SO_2) en seco y a baja temperatura, que se forman en el proceso de calcinación de magnesita, por reúso de los residuos del proceso y sus formas hidratadas, buscando un ciclo cerrado de acuerdo con los principios de economía circular.

La captura de CO_2 resulta algo menor a la del SO_2 , siendo el subproducto obtenido como finos hidratado (LG-F hidratado) el que mejor comportamiento presenta por su más alto contenido en óxidos y el polvo de ciclón procedente de magnesita hidratado (LG-MgO hidratado) el de mayor captación de SO_2 , haya o no CO_2 en la corriente de gases, lo que se atribuye a la mayor reactividad del hidróxido de magnesio formado.

El estudio de estas captaciones en semiseco y la mejora en las condiciones de hidratación de los subproductos permitirán optimizar estos resultados.

Referencias

- Rojey, A., Torp, T.A. (2005). Capture and geological storage of CO_2 : An overview. *Oil Gas Sci. Technol.* 60, 441–448
- Lee, C.C., Huffman, G.L. (2007). Wet and Dry Scrubbers for Emission Control. En: Lee, C., Dar Lin, S. (Ed.), *Handbook of Environmental Engineering Calculations* (pp. 3103–3140). McGraw-Hill, New York.
- Formosa, J., Chimenos, J.M., Lacasta, A.M., Haurie, L., Rosell, J.R. (2011). Novel fire-protecting mortars formulated with magnesium by-products. *Cem. Concr. Res.* 41, 191–196
- García, M.A., Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F. (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56, 481–491
- del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Aparicio, J. A., Guembe, M., Chimenos, J.M. (2015A). Transposition of Wet Flue Gas Desulfurization: from laboratory discontinuous batch reactor to pilot scrubber. *Fuel Process. Technol.* 138, 30–36
- del Valle-Zermeño, R., de Montiano-Redondo, J., Formosa, J., Chimenos, J. M., Renedo, M. J., Fernández, J. (2015B). Reutilization of MgO Byproducts from the Calcination of Natural Magnesite in Dry Desulfurization: A Closed-Loop Process. *Energy Fuels*, 29, 3845–3854
- Renedo, M. J. and Fernández-Ferreras, J. (2016). Characterization and Behavior of Modified Calcium-Hydroxide-Based Sorbents in a Dry Desulfurization Process. *Energy F*